

Rec'd PCT/PTO

20 OCT 2004

PCT/JPO3/00860

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

29.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 2月 7日

REC'D 28 MAR 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-030515

[ST.10/C]:

[JP2002-030515]

出願人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

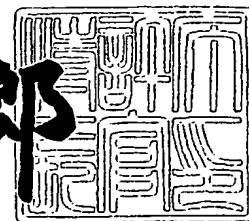
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 3月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3014956

【書類名】 特許願

【整理番号】 2210030019

【提出日】 平成14年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/06
H01M 6/06

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 野矢 重人

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 向井 保雄

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 藤原 教子

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 元谷 祐司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 泉 秀勝

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が 270 mV 以上 (v s. Hg/HgO (40 wt % KOH)) であることを特徴とするアルカリ電池。

【請求項 2】 前記正極合剤が二酸化マンガン 20～90 質量%およびオキシ水酸化ニッケル 10～80 質量%からなる請求項 1 記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質として二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ電池の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えばアルカリ乾電池などのアルカリ電池は、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して円筒状の正極合剤を配置し、その中央にセパレータを介してゲル状負極を配置した構造を有する。近年、これらの電池が使用される機器の負荷は大きくなり、そのため強負荷放電性能に優れる電池が要望されている。そこで、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合することによって、強負荷放電性能に優れた電池を作製することが検討されている（例えば、特開 2001-015106 号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、正極活物質として二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池は、オキシ水酸化ニッケルを含まないアルカリ乾電池と比較して保存性能が悪く、特に、高温で保存した場合、自己放電が大きい。そして、長期間保存した後は、オキシ水酸化ニッケルを含まない電池より強負荷放電性能に劣るとい

う問題点がある。本発明は、上記問題点を鑑み、高温で長期間保存した後も強負荷放電性能を維持し得るアルカリ電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明のアルカリ電池は、二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを活性物質として含有する正極合剤、亜鉛を活性物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が 270 mV 以上 (v s. Hg/HgO (40 wt\% KOH)) であることを特徴とする。前記正極合剤は二酸化マンガ $20\sim90$ 重量%およびオキシ水酸化ニッケル $10\sim80$ 重量%からなることが好ましい。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

正極活性物質として二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ電池の自己放電の理由の一つとして、二酸化マンガンの持つ電位 (1) およびオキシ水酸化ニッケルの持つ電位 (2) の差により、正極合剤中で二酸化マンガ ン とオキシ水酸化ニッケルが局部電池を形成し、酸化還元反応が生じることが挙げられる。

二酸化マンガンの標準単極電位 $= 0.15\text{ V}$ (v s. NHE (25°C))

(1)

オキシ水酸化ニッケルの標準単極電位 $= 0.49\text{ V}$ (v s. NHE (25°C))

(2)

【 0 0 0 6 】

したがって、保存後の電池に強負荷放電特性を維持させるためには、二酸化マンガ ン とオキシ水酸化ニッケルの持つ電位の差を小さくして、局部電池形成によるオキシ水酸化ニッケルの劣化を回避する必要がある。そのためには、二酸化マンガ ン の電位を高め、オキシ水酸化ニッケルの持つ電位に近づけるのがよい。

【 0 0 0 7 】

オキシ水酸化ニッケルのアルカリ水溶液中の電位は $370\sim410\text{ mV}$ (v s. Hg/HgO (40 wt\% KOH)) であるのに対して、通常使用されるアルカ

リ電池用の電解二酸化マンガンの電位は240～270mV (vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) である。この二酸化マンガン硫酸等で処理をすると二酸化マンガン粒子表面の低級マンガン酸化物が溶解し、270mV以上 (vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) の二酸化マンガンが得られる。270mV以上の (vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 二酸化マンガンを用いることにより、オキシ水酸化ニッケルとの電位差を小さくでき、上記酸化還元反応を抑制できる。正極合剤が、二酸化マンガン20～90重量%およびオキシ水酸化ニッケル10～80重量%からなると、初度および高温保存後の放電性能に優れる。特に、二酸化マンガン20～80重量%およびオキシ水酸化ニッケル20～80重量%からなると、初度の放電性能に優れる。

【0008】

【実施例】

図1は本発明の一実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。この電池は、以下のようにして製造される。正極ケース1は、ニッケルメッキされた鋼からなる。この正極ケース1の内面には、黒鉛塗装膜2が形成されている。この正極ケース1の内部に、二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルを主成分として含む短筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入し、ケース内において再加圧することによりケース1の内面に密着させる。そして、この正極合剤ペレット3の内側にセパレータ4と絶縁キャップ5を挿入した後、セパレータ4と正極合剤ペレット3を湿潤させる目的で電解液を注液する。電解液には、例えば40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いる。注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填する。ゲル状負極6は、例えばゲル化剤のポリアクリル酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質の亜鉛粉末からなる。次に、樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8、および絶縁ワッシャー9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に差し込む。そして正極ケース1の開口端部を樹脂封口板7の端部を介して底板8の周縁部にかしめつけて、正極ケース1の開口部を密着する。次いで、正極ケース1の外表面に外装ラベル11を被覆する。こうしてアルカリ電池が完成する。

【0009】

(実施例 1)

東ソー（株）製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-PF (MnO_2 純度 : 91% 以上、マイクロトラック法による平均粒径 : 約 $40\ \mu\text{m}$ 、 pH (JIS) : 3.0~4.0、単極電位 : $255 \pm 15\ \text{mV}$ (vs. Hg/HgO (40 wt% KOH)) を 60°C 、5 wt% の硫酸水溶液にスラリー濃度 $100\ \text{g/l}$ となるように添加した。次いで、この「スラリー」を 60°C 、1 時間、攪拌した後、電解二酸化マンガンを濾別、水洗、水酸化ナトリウム水溶液による中和および再水洗を行い、「電位の高い電解二酸化マンガ a」を得た。（前記「」内の行程を高電位化行程とする。）このようにして得た二酸化マンガンの単極電位を水銀/酸化水銀電極 (40 wt% KOH) を参照電極として測定した。また、この二酸化マンガとオキシ水酸化ニッケルおよび黒鉛を重量比 50 : 50 : 5 の割合で配合し、そして、活物質（二酸化マンガおよびオキシ水酸化ニッケル）100 重量部に対して、電解液 1 重量部を混合した後、ミキサーで攪拌・混合して一定粒度に整粒した。得られた粒状物を中空円筒形に加圧成型して正極合剤 A を作製した。電解液には、40 重量% の水酸化カリウム水溶液を用いた。得られた正極合剤 A を用いて、図 1 に示す単 3 サイズのアルカリ電池 1 を組み立てた。このアルカリ電池を電池 A とする。初度および 60°C で 7 日間保存後の電池を、それぞれ 20°C で $1000\ \text{mW}$ の定電力で連続放電させ、電圧が終止電圧 0.9 V に至るまでの放電持続時間を測定した。

【0010】

(実施例 2)

5 wt% の硫酸水溶液の代わりに 10 wt%、15 wt%、20 wt% および 30 wt% の硫酸水溶液を用いたほかは、実施例 1 と同様（高電位化工程を含む）にして、電解二酸化マンガ b、c、d および e、ならびに正極合剤 B、C、D および E を作製し、アルカリ電池 B、C、D および E を組み立て、電解二酸化マンガンの単極電位および放電持続時間を測定した。

【0011】

(比較例 1)

東ソー（株）製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-PF とオキシ水酸化

ニッケル、および黒鉛を重量比 5 0 : 5 0 : 5 の割合で配合し、実施例 1 と同様に正極合剤 f を作製した。そして、この正極合剤を用い、実施例 1 と同様にアルカリ電池 F を組み立て、放電持続時間を測定した。

【 0 0 1 2 】

(実施例 3)

東ソー（株）製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-T F (MnO_2 純度 : 9 1 % 以上、マイクロトラック法による平均粒径 : 約 $40 \mu\text{m}$ 、 pH (J I S) : 3. 0 ~ 4. 0、単極電位 : $275 \pm 15 \text{ mV}$ (v s. Hg/HgO (4 0 w t % KOH)) とオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比 5 0 : 5 0 : 5 の割合で配合し、実施例 1 と同様（高電位化工程を含む）にして正極合剤 g を作製した。そして、この正極合剤を用い、実施例 1 と同様にアルカリ電池 G を組み立て、放電持続時間を測定した。表 1 に電池 A ~ G の電解二酸化マンガンの単極電位および放電持続時間を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池 1 0 個の平均値から算出し、電池 F の初度の放電持続時間を 1 0 0 として示した。

【 0 0 1 3 】

【表 1】

| | 電池 No. | 硫酸濃度 (wt%) | 二酸化マンガ ンの単極電位(mV) | 放電持続時間(比) | | 保存後残存率 (B/A) X 100 |
|-------|-----------|---------------|----------------------|-----------|--------|-----------------------|
| | | | | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 実施例 1 | A | 5 | 2 7 2 | 1 0 2 | 7 4 | 7 3 |
| 実施例 2 | B | 10 | 2 8 1 | 1 0 3 | 7 7 | 7 5 |
| | C | 15 | 2 8 8 | 1 0 2 | 8 1 | 7 9 |
| | D | 20 | 2 9 7 | 1 0 0 | 8 1 | 8 1 |
| | E | 30 | 3 1 2 | 9 7 | 7 9 | 8 1 |
| 実施例 3 | G | 5 | 2 8 3 | 1 0 4 | 8 2 | 7 9 |
| 比較例 1 | F | 5 | 2 5 4 | 1 0 0 | 7 1 | 7 1 |

(終止電圧 0. 9 V)

【 0 0 1 4 】

表 1 から明らかなように、 270 mV 以上 (v s. Hg/HgO (4 0 w t % KOH)) の電位を有する二酸化マンガを用いた電池 A ~ E は、 270 mV 以下 (v s. Hg/HgO (4 0 w t % KOH)) の電位を有する二酸化マンガを用いた電池 F よりも高温保存した後の放電性能が向上する。さらには、処理を行う硫酸水溶液の濃度が濃くなればなるほど、得られる二酸化マンガンの電位は高くなるとともに、保存後の残存率も高くなる。また、理由は明らかではないが

、電池 A ～ D の初度の放電持続時間は電池 F より長くなるが、電池 E では低下した。

【 0 0 1 5 】

次に、正極合剤中のオキシ水酸化ニッケルの添加量を検討した。

【 0 0 1 6 】

(比較例 2)

東ソー（株）製アルカリ電池用電解二酸化マンガン H H - P F とオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表 2 に示す配合比で混合し、実施例 1 と同様（高電位化工程を含まず）にして正極合剤を作製して、電池 N o . 1 ～ 8 を組み立てた。

【 0 0 1 7 】

電池 N o . 1 ～ 8 について、初度および 6 0 ℃ で 7 日間保存した後の放電持続時間を実施例 1 と同様にして測定した。表 2 にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池 1 0 個の平均値から算出し、電池 N o . 1 の初度の放電持続時間を 1 0 0 として示した。

【 0 0 1 8 】

【表 2】

| 電池 No. | 正極合剤比(重量) | | | 放電持続時間比 | | 保存後残存率 (B/A) X 100 |
|-----------|-------------|----------------|----|---------|--------|-----------------------|
| | 二酸化 マンガン | オキシ水酸化 ニッケル | 黒鉛 | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 1 | 1 0 0 | 0 | 5 | 1 0 0 | 9 2 | 9 2 |
| 2 | 9 5 | 5 | 5 | 1 0 2 | 8 9 | 8 7 |
| 3 | 9 0 | 1 0 | 5 | 1 0 7 | 9 1 | 8 5 |
| 4 | 8 0 | 2 0 | 5 | 1 1 6 | 9 4 | 8 1 |
| 5 | 5 0 | 5 0 | 5 | 1 3 8 | 9 8 | 7 1 |
| 6 | 2 0 | 8 0 | 5 | 1 4 7 | 9 0 | 6 1 |
| 7 | 1 0 | 9 0 | 5 | 1 5 7 | 8 3 | 5 3 |
| 8 | 0 | 1 0 0 | 5 | 1 6 1 | 7 9 | 4 9 |

(終止電圧 0 . 9 V)

【 0 0 1 9 】

(実施例 3)

実施例 2 と同様にして 1 5 w t % 硫酸水溶液で浸漬処理して得られた電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表 3 に示す配合比で混合し、実施例 1 と同様（高電位化工程を含む）にして正極合剤を作製し、電池 N o . 9 ～ 1 4 を組み立てた。

【 0 0 2 0 】

電池 No. 9～14 について、初度および 60℃ で 7 日間保存した後の放電持続時間を実施例 1 と同様にして測定した。表 3 にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池 10 個の平均値から算出し、電池 No. 1 の初度の放電持続時間を 100 として示した。

【 0 0 2 1 】

【表 3】

| 電池 No. | 正極合剤比(重量) | | | 放電持続時間比 | | 保存後残存率 (B/A)X100 |
|-----------|-------------|----------------|----|---------|--------|---------------------|
| | 二酸化 マンガン | オキシ水酸化 ニッケル | 黒鉛 | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 9 | 95 | 5 | 5 | 105 | 93 | 89 |
| 10 | 90 | 10 | 5 | 111 | 101 | 91 |
| 11 | 80 | 20 | 5 | 120 | 104 | 87 |
| 12 | 50 | 50 | 5 | 141 | 111 | 79 |
| 13 | 20 | 80 | 5 | 148 | 101 | 68 |
| 14 | 10 | 90 | 5 | 156 | 86 | 55 |

(終止電圧 0.9V)

【 0 0 2 2 】

(実施例 4)

東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガン HH-TF とオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表 4 に示す配合比で混合し、そして、実施例 1 と同様(高電位化工程を含む)にして正極合剤を作製し、電池 No. 15～20 を組み立てた。

【 0 0 2 3 】

電池 No. 15～20 について、初度および 60℃ で 7 日間保存した後の放電持続時間を実施例 1 と同様にして測定した。表 4 にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池 10 個の平均値から算出し、電池 No. 1 の初度の放電持続時間を 100 として示した。

【 0 0 2 4 】

【表 4】

| 電池 No. | 正極合剤比(重量) | | | 放電持続時間比 | | 保存後残存率 (B/A) X 100 |
|-----------|-------------|----------------|----|---------|--------|-----------------------|
| | 二酸化 マンガン | オキシ水酸化 ニッケル | 黒鉛 | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 15 | 9 5 | 5 | 5 | 1 0 5 | 9 3 | 8 9 |
| 16 | 9 0 | 1 0 | 5 | 1 1 3 | 1 0 4 | 9 2 |
| 17 | 8 0 | 2 0 | 5 | 1 2 4 | 1 0 9 | 8 8 |
| 18 | 5 0 | 5 0 | 5 | 1 4 4 | 1 1 4 | 7 9 |
| 19 | 2 0 | 8 0 | 5 | 1 5 0 | 1 0 5 | 7 0 |
| 20 | 1 0 | 9 0 | 5 | 1 5 7 | 8 6 | 5 5 |

(終止電圧 0.9 V)

【0 0 2 5】

表 2～4 から明らかなように、オキシ水酸化ニッケルの添加量にかかわらず、270 mV 以上 (vs. Hg/HgO (40 wt % KOH)) の電位を有する硫酸水溶液で浸漬処理して得られた二酸化マンガンを東ソー (株) 製アルカリ電池用電解二酸化マンガンの HH-TF を配合した電池 No. 9～20 の高温保存後の放電性能は、270 mV 以下 (vs. Hg/HgO (40 wt % KOH)) の電位を有する東ソー (株) 製アルカリ電池用電解二酸化マンガンの HH-PF を配合した電池 No. 1～8 よりも向上する。特に、二酸化マンガンを 20～90 重量%、オキシ水酸化ニッケルが 10～80 重量%であると、保存性の向上が顕著である。

【0 0 2 6】

本実施例では、高電位化工程の一例として「スラリーを 60℃、1 時間、攪拌した後、電解二酸化マンガンを濾別、水洗、水酸化ナトリウム水溶液による中和および再水洗を行う」こととしたが、これ以外でも電解二酸化マンガンを高電位化することができれば、その方法は問わない。

【0 0 2 7】

【発明の効果】

上記のように、本発明によると、二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルを正極合剤に含むアルカリ電池の自己放電反応を抑制し、保存後も強負荷放電性能を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

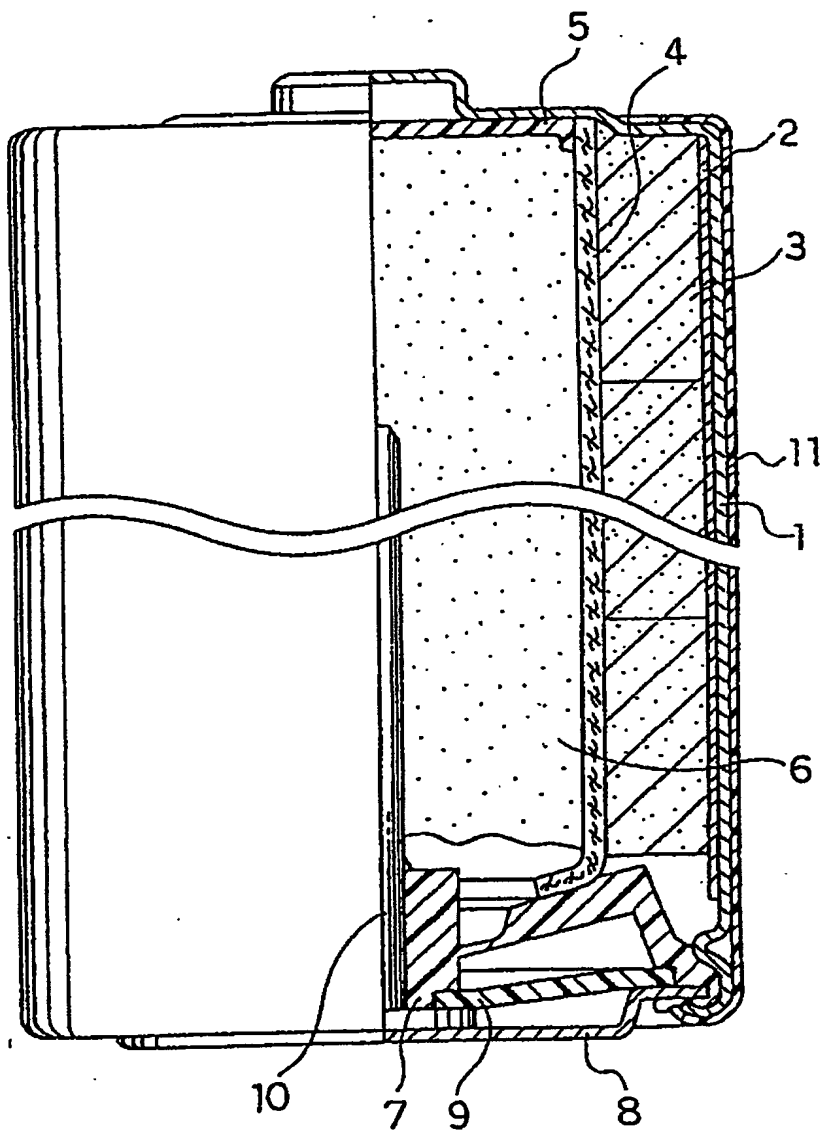
本発明の一実施例によるアルカリ電池の一部を断面図にした正面図

【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 黒鉛塗装膜
- 3 正極合剤ペレット
- 4 セパレータ
- 5 絶縁キャップ
- 6 ゲル状負極
- 7 樹脂製封口体
- 8 底板
- 9 絶縁ワッシャー
- 10 負極集電体
- 11 外装ラベル

【書類名】 図面

【図1】



- | | | | |
|---|-------|---|----------|
| 1 | 正極ケース | 3 | 正極合剤ペレット |
| 2 | 黒鉛塗装膜 | 6 | ゲル状負極 |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極活物質として二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ電池の改良に関するものであり、高温で長期間保存した後も強負荷放電性能を維持し得るアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が2.70 mV以上 (v s. Hg/HgO (40 wt % KOH)) とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| 氏 名 | 松下電器産業株式会社 |